

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-172571

(43)Date of publication of application : 26.06.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 08-353619

(71)Applicant : AICHI STEEL WORKS LTD

(22)Date of filing : 16.12.1996

(72)Inventor : KATO MASAHIKO

YASUI SEIJI

MURAKAMI AKIHIKO

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE OF ITS POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a lithium secondary battery and its positive electrode active material, with which a high initial capacity is assured along with an excellent cyclic characteristic.

SOLUTION: A lithium secondary battery is composed of a negative electrode, positive electrode, and organic electrolytic solution, wherein the negative electrode contains an active material capable of occluding and emitting lithium ions, while the positive electrode contains active material consisting of a powder of LiXMnYOZ or LiX(Mn+M)YOZ having spinel structure, (where M is one or more among Co, Ni, Cr, Fe, Ti, V, Mo, B, C), and the powder is of two-layer structure consisting of a center layer and facial layer having different Mn valency.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特開平10-172571

(43) 公開日 平成10年(1998)6月26日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	F I
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58
4/02		4/02 C
4/04		4/04 A
10/40		10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平8-353619	(71) 出願人	000116655 愛知製鋼株式会社 愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地
(22) 出願日	平成8年(1996)12月16日	(72) 発明者	加藤 雅彦 愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製 鋼株式会社内
		(72) 発明者	安井 政治 愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製 鋼株式会社内
		(72) 発明者	村上 彰彦 愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製 鋼株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 高橋 祥泰

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池及びその正極活物質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 初期容量が高く、かつ、サイクル特性に優れた、リチウム二次電池及びその正極活物質の製造方法を提供すること。

【解決手段】 負極と、正極と、有機電解液とを有するリチウム二次電池である。上記負極は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質を含有しており、一方、上記正極は、スピネル構造を有する $Li_x Mn_y O_z$ 又は $Li_x (Mn+M)_y O_z$ (ここで、MはCo, Ni, Cr, Fe, Ti, V, Mo, B, Cのうちの1種以上である)の粉末からなる正極活物質を含有しており、かつ、上記粉末は、中心層と表面層とからなる2層構造であると共に、そのMn価数は、上記中心層と上記表面層とにおいて異なる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極と、正極と、両極間に介設されるセパレータと、有機電解液とを有するリチウム二次電池において、上記負極は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質を含有しており、一方、上記正極は、スピネル構造を有する $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{O}_z$ 又は $\text{Li}_x (\text{Mn} + \text{M})_y \text{O}_z$ (ここで、MはCo, Ni, Cr, Fe, Ti, V, Mo, B, Cのうちの1種以上である)の粉末からなる正極活物質を含有しており、かつ、上記粉末は、中心層と表面層とからなる2層構造であると共に、そのMn価数は、上記中心層と上記表面層とにおいて異なることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 請求項1において、上記中心層と上記表面層とは、その一方が $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{O}_z$ であり、他方が $\text{Li}_x (\text{Mn} + \text{M})_y \text{O}_z$ (ここで、MはCo, Ni, Cr, Fe, Ti, V, Mo, B, Cのうちの1種以上である)であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】 中心層と表面層との2層構造の粉末よりなるリチウム二次電池用の正極活物質を製造する方法であって、まずスピネル構造の $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{O}_z$ よりなる中心層用粉末を準備し、次いで、該中心層用粉末を Li イオン及びMnイオンを含んだ溶液に添加、混合して混合原料を作製し、次いで、該混合原料を加熱処理することにより2層構造の粉末を得ることを特徴とするリチウム二次電池用の正極活物質の製造方法。

【請求項4】 請求項3において、上記混合原料の加熱処理は、液滴状に噴霧した状態で行うことを特徴とするリチウム二次電池用の正極活物質の製造方法。

【請求項5】 請求項4において、上記混合原料の上記加熱処理は、上記原料を噴霧する容器の外部からの加熱、上記噴霧容器への加熱したガスの注入による加熱、溶媒の燃焼熱による加熱のうちいずれか1種以上を用いることを特徴とするリチウム二次電池用の正極活物質の製造方法。

【請求項6】 請求項3～5のいずれか1項において、上記 Li イオン及びMnイオンを含んだ溶液は、リチウム化合物と、マンガン又はマンガン化合物とよりなり、上記リチウム化合物は Li の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩又は蓆酸塩のうちの1種以上の化合物であることを特徴とするリチウム二次電池用の正極活物質の製造方法。

【請求項7】 請求項6において、上記マンガン化合物は、Mnの酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩又は蓆酸塩のうちの1種以上であることを特徴とするリチウム二次電池用の正極活物質の製造方法。

【請求項8】 請求項3～7のいずれか1項において、上記溶液の溶媒は、水、酸水溶液、アルカリ水溶液、有機溶媒のうちの1種以上であることを特徴とするリチウム二次電池用の正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、リチウム二次電池、特に優れた特性を示す正極活物質を用いたリチウム二次電池、及びその正極活物質の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】種々の二次電池のうち、特にリチウム二次電池は、電圧が高いうえ、自己放電が少なく保存性に優れている。そのため、多くの分野において有望な二次電池として期待されている。従来のリチウム二次電池としては、例えば、特開昭63-114065号公報、特開昭63-274059号公報、特開平2-37665号公報、特開平2-139860号公報、特開平2-27069号公報、特開平3-250563号公報、特開平4-240117号公報に示されているごとく、正極活物質にスピネル構造の LiMn_2O_4 等の金属酸化物を用いたものがある。

【0003】

【解決しようとする課題】しかしながら、上記従来のリチウム二次電池においては、次の問題がある。即ち、二次電池においては、初期の放電容量(初期容量)が高く、かつ、充放電サイクルの繰返しによる放電容量の劣化(サイクル特性)が少ないものが求められている。この点において、上記従来のリチウム二次電池は、未だ、高い初期容量特性と、優れたサイクル特性の両方を兼ね備えているとはいえない。

【0004】本発明は、かかる従来の問題に鑑みてなされたもので、初期容量が高く、かつ、サイクル特性に優れた、リチウム二次電池及びその正極活物質の製造方法を提供しようとするものである。

【0005】

【課題の解決手段】請求項1の発明は、負極と、正極と、両極間に介設されるセパレータと、有機電解液とを有するリチウム二次電池において、上記負極は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質を含有しており、一方、上記正極は、スピネル構造を有する $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{O}_z$ 又は $\text{Li}_x (\text{Mn} + \text{M})_y \text{O}_z$ (ここで、MはCo, Ni, Cr, Fe, Ti, V, Mo, B, Cのうちの1種以上である)の粉末からなる正極活物質を含有しており、かつ、上記粉末は、中心層と表面層とからなる2層構造であると共に、そのMn価数は、上記中心層と上記表面層とにおいて異なることを特徴とするリチウム二次電池にある。

【0006】本発明において最も注目すべきことは、上記正極活物質は2層構造であり、これを構成する上記中心層と上記表面層とにおける上記正極活物質の組成が相異し、そのMn価数が異なることである。ただし、いずれの層もスピネル構造の $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{O}_z$ 又は $\text{Li}_x (\text{Mn} + \text{M})_y \text{O}_z$ である。

【0007】上記の中心層と表面層とにおける上記Mn価数の相異は、上記 $\text{Li}_x \text{Mn}_y \text{O}_z$ における、X/

Y , X/Z , Y/Z のうち一つ以上の値を変えることにより実現することができる。スピネル構造の $Li_x Mn_y O_z$ におけるMn価数は、化学的量的組成（以下、ストイキ値という）において3.5である。

【0008】また、上記のMn価数分析値 m （以下、適宜、 m 値という）は、Mnの平均イオン価数を示す指標であって、次のヨードメトリ法により測定することができる。即ち、試料にKIを加えて塩酸で溶解し、ヨウ素イオン（ I^- ）によって全Mnを2価に還元して、これによって生じる I_2 の量を $Na_2 S_2 O_3$ による酸化還元滴定により定量する。この I_2 の量がMnの還元に必要な電子の移動量と等しくなるので、これをICP発光分光分析によって得られた試料中のMn濃度で割り、還元されたMnの価数2を加えることで平均価数を求める。この平均価数が上記のMn価数分析値 m である。

【0009】正極活物質における上記Mn価数は、 Li 量を確保するため、上記ストイキ値におけるMn価数（3.5）よりも大きいことが必要とされる。そして、正極活物質は、Mn価数が上記範囲において小さいほど（3.5に近いほど）放電容量が高く、かつ、 Li イオンの吸蔵・放出に伴う膨張・収縮が大きくなるという特性がある。一方、Mn価数が大きいほど放電容量は低いが、 Li イオンの吸蔵・放出に伴う膨張・収縮が少なく、サイクル特性が向上するという特性がある。

【0010】また、上記正極活物質としては、 $Li_x Mn_y O_z$ 又は $Li_x (Mn+M)_y O_z$ を用いることができる。そして、上記 $Li_x (Mn+M)_y O_z$ における M は、上記のごとくCo, Ni, Cr, Fe, Ti, V, Mo, B, Cのうちの1種以上である。これらの元素の添加は、Mn単体の場合と同様の効果を維持することができる。

【0011】また、特にCoを添加した場合には、容量のサイクル劣化率の改善に有効であるという効果が得られる。その他、Coに限らず、 Mn^{3+} に近いイオン半径を持ったFe, Ni, Mgなどの低価数イオンでもサイクル特性の改善効果が得られる。

【0012】次に、上記2層構造の粒子よりなる正極活物質を用いて正極を作製するに当たっては、正極活物質の他に、例えば、導電材としてのアセチレンブラックと、結着材としてのPTFEとを用いる。また、上記負極に用いる活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な物質を用いることが必要であり、例えば、リチウム、リチウム合金、炭素体等を用いることができる。

【0013】また、両極間に介設されるセパレータとしては、例えば、ポリプロピレンの多孔質フィルム、ガラスフィルタ等がある。そして、上記セパレータに含浸させる有機電解液としては、有機溶媒に適量の電解質を溶解したものがある。上記有機溶媒としてはエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネ

ート、ブチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキソラン及びγ-ブチロラクトンから選ばれた1種又は2種以上の溶媒が好適である。また、上記電解質としては、 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$ 等がある。

【0014】次に、本発明の作用につき説明する。本発明のリチウム二次電池は、上記の2層構造の粒子よりなる正極活物質を有しており、かつ、2層構造を構成する中心層と表面層とのMn価数は上記のごとく異なっている。

【0015】そのため、例えば、上記中心層のMn価数を小さく、表面層のMn価数を大きくした場合には、中心層が高放電容量組織となり、表面層が高サイクル特性組織となる。即ち、この場合には、中心層が高い放電容量特性を発揮し、一方、表面層が優れたサイクル特性を発揮し、粒子全体において、高い初期容量と優れたサイクル特性とを両立させることができる。

【0016】逆に、上記中心層のMn価数を大きくし、表面層のMn価数を小さくした場合には、中心層が少ない膨張・収縮特性を示し、かつ、表面層が高い放電容量を発揮すると共に大きな膨張・収縮特性を示す。したがって、充放電サイクル時の膨張・収縮特性が中心層において緩和され、優れた耐久性が発揮される。また、表面層は上記のごとく高い放電容量を発揮する。それ故、この場合にも、高い初期容量と優れたサイクル特性とを両立させることができる。

【0017】このように、本発明においては、正極活物質を2層構造とし、各層のMn価数を異なったものとするることにより、高い放電容量特性と優れたサイクル特性とを両立させることができる。それ故、かかる正極活物質を用いたリチウム二次電池は、高い初期容量と優れたサイクル特性を発揮することができる。

【0018】次に、請求項2の発明のように、上記中心層と上記表面層とは、その一方が $Li_x Mn_y O_z$ であり、他方が $Li_x (Mn+M)_y O_z$ （ここで、 M はCo, Ni, Cr, Fe, Ti, V, Mo, B, Cのうちの1種以上である）とすることができる。即ち、上記中心層が $Li_x Mn_y O_z$ であり、一方上記表面層が $Li_x (Mn+M)_y O_z$ としてもよいし、逆に、上記中心層が $Li_x (Mn+M)_y O_z$ であり、一方上記表面層が $Li_x Mn_y O_z$ としてもよい。この場合にも、請求項1の発明と同様の効果が得られる。

【0019】次に、上記優れたリチウム二次電池における正極活物質を製造する方法としては、次の発明がある。即ち、請求項3の発明のように、中心層と表面層との2層構造の粉末よりなるリチウム二次電池用の正極活物質を製造する方法であって、まずスピネル構造の $Li_x Mn_y O_z$ よりなる中心層用粉末を準備し、次いで、該中心層用粉末を Li イオン及び Mn イオンを含んだ溶

液に添加，混合して混合原料を作製し，次いで，該混合原料を加熱処理することにより2層構造の粉末を得ることを特徴とするリチウム二次電池用の正極活物質の製造方法がある。

【0020】本製造方法において最も注目すべきことは，上記中心層用粉末と上記溶液とにより上記混合原料を作製し，次いで，該混合原料を加熱処理することである。上記中心層用粉末としては，例えば従来の種々の製造方法により得ることができる。例えば，原料を固相状態で反応させる固相法や，特開平8-236112号公報に示されたごとく，液体状態の原料溶液を用いて噴霧熱分解法により作製することもできる。

【0021】また，上記溶液は，上記のごとく，Liイオン及びMnイオンを含んだ溶液であって，例えば，後述する種々の化合物，及び種々の溶媒を用いて作製することができる。また，この溶液は，上記中心層用粒子の組成と異なる組成の $Li_x Mn_y O_z$ が合成されるように調製する。

【0022】また，上記混合原料は，上記中心層用粒子が上記溶液に十分に覆われるように混合する。また，上記加熱処理は，酸素過剰の雰囲気において行うことが好ましい。これにより， $Li_x Mn_y O_z$ のスピンル構造中のLi，Mnの一部を空位（欠損）としてLiイオンの拡散を容易にするという効果が得られる。

【0023】また，上記加熱処理の温度は，300℃～1200℃において行うことが好ましい。300℃未満の場合には加熱処理が不十分であり，一方，1200℃を超える場合には安定した装置の稼働が困難になるなどの問題がある。

【0024】本製造方法によれば，上記混合原料の加熱処理により，上記中心層用粒子の周囲において新たに $Li_x Mn_y O_z$ が合成されて表面層となる。この $Li_x Mn_y O_z$ の組成は，上記溶液の調製によって容易に変更することができる。それ故，中心層と表面層とのMn価数が異なる2層構造の粒子からなる正極活物質を容易に製造することができる。

【0025】次に，請求項4の発明のように，上記混合原料の加熱処理は，液滴状に噴霧した状態で行うことが好ましい。即ち，上記中心層用粒子と溶液とを混合した上記混合原料を用いて噴霧熱分解することが好ましい。この場合には，上記液滴の形成によって，表面層の組成が均一で，かつ，粒径が比較的揃った2層粒子を容易に得ることができる。

【0026】また，請求項5の発明のように，上記混合原料の上記加熱処理は，上記原料を噴霧する容器の外部からの加熱，上記噴霧容器への加熱したガスの注入による加熱，溶媒の燃焼熱による加熱のうちいずれか1種以上を用いることができる。

【0027】上記噴霧容器の外部からの加熱の場合には，加熱温度の調整を容易に行うことができる。また，

上記容器への加熱ガスの注入の場合には加熱効率を向上させることができる。また，溶媒の燃焼による加熱の場合には，一次粒子を瞬時に合成することができ，組成の均一性が向上するという効果が得られる。

【0028】また，請求項6の発明のように，上記Liイオン及びMnイオンを含んだ溶液は，リチウム化合物と，マンガン又はマンガン化合物とよりなり，上記リチウム化合物はLiの酸化物，水酸化物，炭酸塩，硝酸塩，酢酸塩又は蓚酸塩のうちの1種以上の化合物であることが好ましい。これらのものは，比較的，溶液中でイオン化しやすく均一性向上の点で優れている。

【0029】また，請求項7の発明のように，上記マンガン化合物は，Mnの酸化物，水酸化物，炭酸塩，硝酸塩，酢酸塩又は蓚酸塩のうちの1種以上であることが好ましい。これらのものは，上記と同様に，比較的，溶液中でイオン化しやすく均一性向上の点で優れている。

【0030】また，請求項8の発明のように，上記溶液の溶媒は，例えば，水，酸水溶液，アルカリ水溶液，有機溶媒のうちの1種以上を用いることができる。

【0031】

【発明の実施の形態】

実施形態例1

本発明の実施形態例にかかるリチウム二次電池及びその正極活物質の製造方法につき説明する。本例においては，表1に示すごとく，本発明の製造方法及び従来の製造方法により種々の正極活物質を製造し，次いで，これらの正極活物質を用いたリチウム二次電池を作製して性能をテストした。

【0032】まず，本発明品としての正極活物質は，表1に示すごとく4種類製造した（試料No. E1～E4）。試料No. E1，E2は，予めスピンル構造の $Li_x Mn_y O_z$ よりなる中心層用粉末を準備し，次いで，該中心層用粉末をLiイオン及びMnイオンを含んだ溶液に添加，混合して混合原料を作製し，次いで，該混合原料を液滴状に噴霧して加熱処理することにより作製した。即ち，上記混合原料を噴霧熱分解法により処理した。

【0033】具体的には，試料No. E1の正極活物質を作製するに当たっては，中心層用粉末としてMn価数が3.56のものを準備し，また，上記溶液としては，硝酸リチウムと硝酸マンガンとをLi:Mnが0.536:1となるように調製した水溶液を準備した。そして，上記中心層用粉末と溶液とを混合して混合原料とした。この場合の溶媒は水である。

【0034】次いで，特開平8-236112号公報に示された方法と同様にして，混合原料を加熱炉内に液滴状に噴霧し，加熱処理する。上記加熱炉としては，電気炉を用いた。また，原料溶液の液滴状の噴霧は，原料溶液を超音波振動させながら電気炉内に吸引させることにより行った。具体的には，電気炉に連結された溶液タン

ク内に原料溶液を入れ、超音波を1.63MHzの条件で作動させると共に、減圧装置の操作により加熱炉内に原料溶液を液滴状に吸引した。

【0035】このときの電気炉の温度は800℃とした。これにより、液滴は加熱炉内において急速に加熱され、上記中心層用粉末の周囲に表面層が合成され、2層構造の粒子よりなる正極活物質が得られる。そして、電気炉に接続され約80～220℃に保持された補修器により、正極活物質を捕集した。

【0036】得られた正極活物質（試料No. E1）は、表1に示すごとく、中心層のMn価数が3.56、表面層のMn価数が3.51となった。また、 $Li_x Mn_y O_z$ のX/Zの値は、中心層において0.25、表面層において0.24となっていた。

【0037】次に、試料No. E2の正極活物質を作製するに当たっては、中心層用粉末としてMn価数が3.52のものを準備し、また、溶液としては、硝酸リチウムと硝酸マンガンとをLi:Mnが0.512:1となるように調製した水溶液を準備した。その他は、試料No. E1の場合と同様にした。

【0038】これにより、得られた正極活物質（試料No. E2）は、表1に示すごとく、中心層のMn価数が3.52、表面層のMn価数が3.65となった。また、 $Li_x Mn_y O_z$ のX/Zの値は、中心層において0.25、表面層において0.26となっていた。

【0039】次に、試料No. E3, E4は、まずスピネル構造の $Li_x Mn_y O_z$ の中心層用粉末を準備し、次いで、該中心層用粉末をLiイオン及びMnイオンを含んだ溶液に添加、混合して混合原料を作製し、次いで、該混合原料を加熱処理することにより作製した。この場合の加熱処理は酸素（又は大気）雰囲気において単純に加熱することにより行った。

【0040】具体的には、試料No. E3の正極活物質を作製するに当たっては、中心層用粉末としてMn価数が3.6のものを準備し、また、上記溶液としては、硝酸リチウムと硝酸マンガンとをLi:Mnが0.56:1となるように調製した水溶液を準備した。そして、上記中心層用粉末と溶液とを混合して混合原料とした。この場合の溶媒も水である。

【0041】次いで、上記混合原料を、温度800℃で酸素雰囲気の加熱炉内に2時間保持することにより加熱処理した。これにより、上記中心層用粉末の周囲の溶液が反応して $Li_x Mn_y O_z$ よりなる表面層が合成され、2層構造の粒子よりなる正極活物質が得られた。

【0042】得られた正極活物質（試料No. E3）は、表1に示すごとく、中心層のMn価数が3.6、表面層のMn価数が3.64となった。また、 $Li_x Mn_y O_z$ のX/Zの値は、中心層において0.24、表面層において0.25となっていた。

【0043】次に、試料No. E4の正極活物質を作製

するに当たっては、中心層用粉末としてMn価数が3.62のものを準備し、また、溶液としては、硝酸リチウムと硝酸マンガンとをLi:Mnが0.572:1となるように調製した水溶液を準備した。その他は、試料No. E3の場合と同様にした。

【0044】これにより、得られた正極活物質（試料No. E4）は、表1に示すごとく、中心層のMn価数が3.62、表面層のMn価数が3.58となった。また、 $Li_x Mn_y O_z$ のX/Zの値は、中心層において0.25、表面層において0.25となっていた。なお、上記試料No. E1～E4までの中心層用粉末は、いずれも、所望の組成になるように原料溶液を調製し、これを噴霧熱分解法により処理して作製したものをを用いた。

【0045】次に、比較のために3種類の正極活物質を作製した（試料No. C5～C7）。試料No. C5の正極活物質は、上記溶液を噴霧熱分解法により粒子を作製し、これをそのまま正極活物質としたものである。即ち、2層構造でなく、単一粒子構造の粒子である。

【0046】これにより、得られた正極活物質（試料No. C5）は、表1に示すごとく、中心部分と表面部分のMn価数がいずれも3.54となった。また、 $Li_x Mn_y O_z$ のX/Zの値は、中心部分及び表面部分のいずれにおいても0.25となっていた。

【0047】次に、試料No. C6の正極活物質は、いわゆる固相法により作製した単層の粒子である。即ち、原料として、 $LiCO_3$ （炭酸リチウム）と MnO_2 （二酸化マンガン）とをLi:Mnが0.548:1になるように混合したものをを用いる。そして、この原料を温度800℃の酸素雰囲気において20時間加熱し、その後粉碎した粉末をプレスし、再加熱反応させて組織が均一になるよう繰り返し焼成することにより正極活物質を合成した。

【0048】これにより、得られた正極活物質（試料No. C6）は、表1に示すごとく、中心部分と表層部分のMn価数がいずれも3.58となった。また、 $Li_x Mn_y O_z$ のX/Zの値は、中心部分及び表層部分のいずれにおいても0.26となっていた。

【0049】次に、試料No. C7の正極活物質を作製するに当たっては、上記試料No. C6の原料の混合割合を、Li:Mnが0.584:1になるように変更した。その他は、試料No. C6の場合と同様にした。これにより、得られた正極活物質（試料No. C7）は、表1に示すごとく、中心部分と表層部分のMn価数がいずれも3.64となった。また、 $Li_x Mn_y O_z$ のX/Zの値は、中心部分及び表層部分のいずれにおいても0.28となっていた。

【0050】次に、上記7種類の正極活物質を用いて、それぞれリチウム二次電池を作製した。正極は、上記各正極活物質と、導電材としてのアセチレンブラックと、

結着剤としてのPTFE（ポリ四フッ化エチレン）とを用いて作製した。

【0051】また、負極は、Li金属を負極活物質として用いた。また、有機電解液としては、EC（エチレンカーバイド）とDEC（ジエチレンカーボネート）を1：1の割合で混合した溶液に1MのLiPF₆を溶解したものをを用いた。得られた7種類のリチウム二次電池は、説明の便宜上、それぞれ、上記正極活物質の試料No.と同じ試料No.とする。

【0052】次に、上記7種類のリチウム二次電池を用いて、充放電テストを行った。充放電条件は、カット・オフ電圧3.5～4.5V、電流密度1.0～4.0mA/cm²とした。テスト結果を、表1に示す。

【0053】表1より知られるごとく、本発明品は（試

料No. E1～E4）は、いずれも初期容量が高く、かつ、充放電サイクルの100サイクル目の放電容量においても約110mAh/gの高い値を維持する優れた結果を示した。これに対し、比較品（試料No. C5～C7）は、初期容量に関しては良好であっても、100サイクル目の放電容量が大きく悪化するという結果となった。

【0054】なお、本例においては正極活物質としてLi_xMn_yO_zを用いた場合を示したが、正極活物質としてLi_x(Mn+M)_yO_zを用いた場合についても、同様にサイクル特性の良好な結果が得られることも確認できた。

【0055】

【表1】

表1

試料No.		本発明品				比較品		
		E 1	E 2	E 3	E 4	C 5	C 6	C 7
Mn 価数	中心層 （中心部分）	3.56	3.52	3.6	3.62	3.54	3.58	3.64
	表面層 （表層部分）	3.51	3.65	3.64	3.58	3.54	3.58	3.64
X/Z 値	中心層 （中心部分）	0.25	0.25	0.24	0.25	0.25	0.26	0.28
	表面層 （表層部分）	0.24	0.26	0.25	0.25	0.25	0.26	0.28
初期容量 （mAh/g）		129	118	115	121	133	123	110
100サイクル目の 放電容量 （mAh/g）		112	109	110	108	95	96	99

【0056】

【発明の効果】上述のごとく、本発明によれば、初期容量が高く、かつ、サイクル特性に優れた、リチウム二次

電池及びその正極活物質の製造方法を提供することができ